

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

09.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 6月10日

REC'D 08 AUG 2003

出願番号
Application Number: 特願2002-169103

WIDB PCT

[ST. 10/C]: [JP2002-169103]

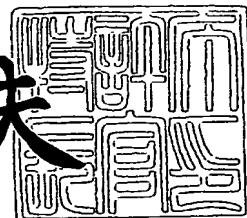
出願人
Applicant(s): 三井金属鉱業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 DP02083
【提出日】 平成14年 6月10日
【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿
【国際特許分類】 C01G 49/08
【発明者】
【住所又は居所】 岡山県玉野市日比 6-1-1 三井金属鉱業株式会社内
【氏名】 林 富雄
【発明者】
【住所又は居所】 東京都品川区大崎 1-11-1 三井金属鉱業株式会社
内
【氏名】 島村 宏之
【特許出願人】
【識別番号】 000006183
【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社
【代表者】 宮村 真平
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 003713
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 マグнетタイト粒子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リンを0.1～1質量%含有し、かつ負荷磁場796kA/mにおける保磁力が10～25kA/mである八面体状を呈するマグネットタイト粒子。
【請求項2】 平均粒径が0.05～0.3μmである請求項1記載のマグネットタイト粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、マグネットタイト粒子に関し、詳しくはリンを含有し、保磁力が大きく、かつ八面体形状を呈していることを特徴とする、特に、MICRプリンタ用磁性トナー、あるいは静電複写磁性トナー用材料粉の用途に主に用いられるマグネットタイト粒子に関する。【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

水溶液反応等

により得られる粒状マグネットタイト粒子は、各種分野、特に、MICRプリンタ用磁性トナー、あるいは乾式電子複写機、プリンタ等の磁性トナー用材料粉として広く利用されている。また、小切手、有価証券、チケット等において、これらの偽造や変造防止を目的として、フォントと呼ばれる識別マークが印刷されている。この識別マークは、磁性粉をバインダ中に一定量配合した磁性インクにより構成されており、この磁性粉の有する磁力をを利用して、識別マークであるフォントを専用の読み取り機で読み取り、読みとった情報から、小切手等の真偽を正確に判断することが出来る。また、磁性トナー用途においては、各種の一般的現像特性が要求され、近年、電子写真技術の発達により、特にデジタル技術を用いた複写機、プリンタが急速に発達し、要求特性がより高度なものになってきている。

【0003】

MICRトナーにおいては、印字濃度や読みとり精度を高めたト

ナーが検討されている。また、電複写現像法のうち、マグネタイト粒子を樹脂中に混合分散させた現像剤である一成分系磁性トナーを用いた現像法が広く用いられているが、昨今、静電複写現像法においても機器の小型・精密化、高速化等の高性能化に伴い、用いられる磁性トナーにも様々な特性が要求されており、そのうち、カブリが少なく、細線再現性等に優れた高解像度が得られる磁性トナーが要求されている。

【0004】

上記MIC

R用トナーにおいて、印字濃度や読みとり精度を高めるための手段として、保磁力を高くすることが求められている。また、磁性トナーを用いる際のカブリを抑制するための手段として、一般的に磁性トナー用材料粉であるマグネタイト粒子には、残留磁化や保磁力が大きいことが求められており、特開平9-59024号公報等にその関連技術の記載がある。

【0005】

上記特開平9-59024号には、保磁力の大きいマグネタイト粒子として、単に形状が八面体状であるものや、粒子径が小さいもの（あるいは、比表面積が大きいもの）について言及されている。

【0006】

しかし、粒子形状を八面体状とする方法では、高保磁力化に限界があるし、粒子径を小さくする方法では、凝集が著しく、トナー化の際の分散性を阻害し、又黒味に劣る等の弊害が生じるので、やはり限度がある。

【0007】

この他にも、高保磁力化を目的としたマグネタイト粒子に関しては、コバルト等の特定の重金属を添加する方法、熱処理を加える方法、物理的な圧密処理方法、あるいは形状を針状として磁気異方性を持たせる方法などにより得られたものに関する技術も開示されているが、環境負荷物質の使用が忌避される昨今の事情や、経済性の面等を考慮すると、より高保磁力化されて、しかも環境負荷の低い、コスト的にも優れたマグネタイト粒子は未だ満足のゆくものが得られていない。特に、MICRトナー用途においては、保磁力の高い針状粒子と

、黒味がある等方状粒子をトナー中に混在させて使用したりするが、この場合針状粒子が折れてしまったり、黒味に劣るなどの問題点がある。

【0008】

従って、本発明の目的は、保磁力が大きいことに起因して、M I C R用トナーに用いた際印字濃度や読みとり精度が向上し、また、磁性トナーに用いた際のカプリが抑制でき、しかも環境負荷が低く、かつコスト的にも優れたマグネタイト粒子を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討の結果、リンを含有させた特定の保磁力を有する八面体状マグネタイト粒子であれば、上記目的が達成し得ることを知見した。

【0010】

】 本発明のマグネタイト粒子は、上記知見に基づきなされたもので、リンを0.1~1質量%含有し、負荷磁場796kA/mにおける保磁力が10~25kA/mであり、かつ形状が八面体状であることを特徴とする。

【0011】 また、本発明のマグネタイト粒子平均粒径が0.05~0.3μmである前記記載のマグネタイト粒子である。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明のマグネタイト粒子は、マグネタイト粒子、もしくはマグネタイト(Fe_3O_4)が主成分であれば、マグヘマイト($\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$)やその中間組成のベルトライド化合物($\text{Fe}_{\text{x}}\text{O}_{\text{x}} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $0 < \text{x} < 1$)、及びこれらの単独又は複合化合物に、Fe以外のSi、Al、Mn、Ni、Zn、Cu、Mg、Ti、Co、Zr、W、Mo等を少なくとも1種以上含むスピネルフェライト粒子等を必要な特性に応じ、かつ環境負荷への影響を考慮した上で適度に含有していても良いが、黒色度の高い Fe^{2+} 含有量の高いものがより好ましい。

【0013】

さらに、本発明のマグнетタイト粒子は、その分散性を向上させるために、SiやAlの化合物層を表面に形成させたり、あるいは有機処理剤等による表面処理を施したものであっても良い。

【0014】

本発明のマグネットタイト粒子は、リンを0.1～1質量%含有し、かつ負荷磁場796kA/mにおける保磁力が10～25kA/mである八面体状を呈することを特徴とする。

【0015】

本発明のマグネットタイト粒子は、リンを0.1～1質量%含有していることが、特定の保磁力を得る上で重要である。従来技術として、磁気記録用に用いられる磁性酸化鉄にリンを添加する技術が開示されている。この場合、磁性酸化鉄を熱処理する際の焼結防止を目的として添加されるが、その際に磁性酸化鉄の針状形状が維持され、磁気異方性が向上した結果、保磁力が高くなるというメカニズムになっている。

【0016】

それに対し、本発明のマグネットタイト粒子は八面体形状を有する、いわゆる等方性形状を有すること、かつリンをマグネットタイトの内部に存在させることによって、単磁区構造に近づき、保磁力が高くなったものと推測される。上記リンの含有量が0.1質量%未満の場合、保磁力を高める効果が満足に得られない。また、1質量%を超える場合、飽和磁化の低下等、他特性の不具合が生じる。

【0017】

また、本発明のマグネットタイト粒子は、前述したように、保磁力が大きいことにより、磁性トナーに用いた際のカブリが抑制することができることから、負荷磁場796kA/mにおける保磁力が10～25kA/mと高めであることを特徴としている。

【0018】

上記保磁力が10kA/m未満の場合、カブリ抑制効果が乏しく、25kA/mを超える場合、残留磁化も高めとなり、磁気凝集が強くなり、トナー化の際の分散性を阻害する等、他特性の不具合が生じる。

【0019】

】

また

、本発明のマグнетイト粒子は、形状が八面体状であることが重要である。これは、前述したように、粒子形状が八面体状だと、粒径が大きめ（あるいは比表面積が小さめ）で、比較的保磁力の低いマグネットイト粒子であっても、リンを含有させることとの相乗効果により、高保磁力化が図れるからである。高保磁力を有する鉄酸化物として、 γ -酸化鉄があるが、色味が悪く黒色M I C R用トナーや静電複写磁性トナーとしては不適である。また、針状品のマグネットイトを製造する場合、酸化還元工程等を経る必要があり、経済的に不利である。

【0020】

また、本発明のマグネットイト粒子は、平均粒径が汎用的な $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の範囲でありながらも、高保磁力とすることができます。無論、粒径がこの範囲外であっても良いが、 $0.3 \mu\text{m}$ を超える場合、着色力や隠ぺい力に欠けるおそれがあり、 0.05 未満の場合、凝集が強くなり、分散性に欠けるおそれがある。なお、本発明のマグネットイト粒子の比表面積は、必ずしも平均粒径と相対的な関係にはないが、静電複写磁性トナー用材料粉として好適な、 $4 \sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度が好ましい。

【0021】

次に、本発明のマグネットイト粒子の好ましい製造方法について述べる。本発明のマグネットイト粒子は、第一鉄塩水溶液とアルカリ溶液とを中和混合して得られた水酸化第一鉄スラリーを酸化して酸化鉄粒子を製造する方法において、酸化反応開始以降、反応終了に至るまでの間に、反応スラリーに水可溶性リン化合物を、マグネットイト粒子中のリンが $0.1 \sim 1$ 質量%となるように添加することにより製造できる。

【0022】

】

ここ

で重要なのは、酸化反応開始以降、反応終了に至るまでの間に、反応スラリーに水可溶性リン化合物を添加する点にある。その理由は、酸化反応時に水可溶性リン化合物を添加すると、マグネットイト粒子中に偏り無くリンが分布し、リンの添加効果が現れやすいと推測されるからである。上記添加時期については、初期の酸化反応でマグネットイトの核生成を行う必要があることから、酸化反応開始後、

未反応の鉄が全鉄量に対し95～20%の間で水可溶性リンを添加し始め、また、酸化反応終了までにリンの添加が終了しなければ、リンがマグнетイト中に取り込まれないことから、未反応の鉄が全鉄量に対し80～0%の間に反応終了するのが好ましい。

【0023】

なお、第一鉄塩水溶液

とアルカリ溶液との中和混合時の第一鉄塩に対するアルカリ溶液の添加量は1.01～2当量であれば、八面体状マグネット粒子が製造でき、かつコスト上も好ましい。また、酸化反応は50～95℃で行うのが、生産性、マグネット生成上、及びコスト上好ましい。また、本発明において使用可能な水可溶性リン化合物としては、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、第一リン酸アンモニウム等のリン酸塩、正リン酸、亜リン酸等が挙げられる。

【0024】

【実施例】

以下、実施例等に基づき本発明を具体的に説明する。

【0025】

【実施例1】

2mol/1の硫酸第一鉄水溶液50リットルと、5mol/1の水酸化ナトリウム水溶液41.2リットルを混合し、水酸化第一鉄スラリーを得る。この水酸化第一鉄スラリーを温度85℃に維持しながら、15リットル/分で空気を吹き込み、酸化反応を開始した。酸化反応が全Fe²⁺の10%相当進んだ時点で、53gの正リン酸を市販5リットルに溶解した添加剤を2.5リットル/時の速度で徐々に添加した。得られたマグネット粒子を含むスラリーを常法により濾過、洗浄、乾燥、粉碎を行い、マグネット粒子を得た。得られたマグネット粒子について、下記に示す方法にて、性状や諸特性を評価した。

【0026】

得られたマグネット粒子について、下記に示す方法にて、性状や諸特性を評価した。

<評価方法>

(1) リン、鉄、及びF

e O含有量 リン含有量、及
び鉄含有量は、試料を酸に溶解し、ICPにて定量した。FeO含有量はサンプルを硫酸にて溶解し、過マンガン酸カリウム標準溶液にて酸化還元滴定にて測定した。

(2) 平均粒径

走査電子顕微鏡で粒子形状を観察し、4万倍の写真を撮影、200個の粒子のフェレ径を測定して平均粒径を算出した。

(3) 比表面積

島津マイクロメリティックス製2200型BET計にて測定した。

(4) 磁気特性（飽和磁化、残留磁化、保磁力）

東英工業製振動試料型磁力計VSM
-P7を使用し、外部磁場 796 kA/mにて測定した。

【0027】

〔実施例2〕

正リン酸

の添加量を10リットルに変えた以外は実施例1と同様に、マグнетイト粒子を製造した。また、実施例1と同様に性状や諸特性を評価した結果を表1に示す。

【0028】

〔比較例1〕

正リン酸の添加量を1.3リットルに変えた以外は実施例1と同様に、マグネットイト粒子を製造した。また、実施例1と同様に性状や諸特性を評価した結果を表1に示す。

【0029】

〔比較例2〕

正リン酸の添加量を30リットルに変えた以外は実施例1と同様に、マグネットイト粒子を製造した。また、実施例1と同様に性状や諸特性を評価した結果を表1に示す。

【0030】

【表1

】

	平均粒径 μm	BET	磁気特性			Fe FeO P	形状 八面体 八面体 八面体 八面体 八面体
			σ_s Am ² /kg	σ_r Am ² /kg	Hc kA/m		
実施例 1	0.25	6.3	88.4	13.6	13.2	71.2 28.5	八面体
実施例 2	0.19	8.8	84.3	18.9	19.1	70.7 26.2	八面体
比較例 1	0.26	6.2	86.9	8.0	6.7	70.3 26.3	八面体
比較例 2	0.18	9.0	76.4	25.1	26.1	68.7 24.5	八面体

【0031】

表1から明らかなとおり、実施例のマグнетタイト粒子は、粒子中にリンが一様に含有され、かつ八面体形状を呈することに起因して、保磁力や残留磁化が十分高く、MICR用トナー或は磁性トナー用材料粉として好適な特徴を有していることがわかる。

【0032】

これに対し、比較例1のマグネットタイト粒子は、リン含有量が少なく、保磁力や残留磁化が低いレベルであることがうかがえる。一方、比較例2のマグネットタイト粒子は、リン含有量が過剰で、保磁力や残留磁化は十分高いものの、飽和磁化が低く、磁気特性のバランスが不良であった。

【0033】

【発明の

効果】

以

上説明したように、本発明のマグнетタイト粒子は、保磁力が大きいことに起因して、MICRトナーの印字濃度や読みとり精度が高められ、磁性トナーに用いた際のカブリが抑制でき、しかも環境負荷が低く、かつコスト的にも優れているので、MICRや静電複写磁性トナー用材料粉の用途に好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 保磁力が大きいことに起因して、磁性トナーに用いた際のカブリが抑制でき、しかも環境負荷が低く、かつコスト的にも優れたマグネタイト粒子（及びその製造方法）を提供する。

【解決手段】 リンを0.1～1質量%含有し、かつ負荷磁場796kA/mにおける保磁力が10～25kA/mである八面体状を呈するマグネタイト粒子。また、平均粒径が0.05～0.3μmである請求項1記載のマグネタイト粒子。

【選択図】 なし

し

特願2002-169103

出願人履歴情報

識別番号

[000006183]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所
氏 名

1990年 8月24日

新規登録

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
三井金属鉱業株式会社

2. 変更年月日

[変更理由]

住 所
氏 名

1999年 1月12日

住所変更

東京都品川区大崎1丁目11番1号
三井金属鉱業株式会社